

⑫ 公開特許公報(A)

平3-223858

⑬ Int. Cl.³

G 03 F 7/039

7/26

H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H

7124-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)10月2日

2104-5F

H 01 L 21/30

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 パターン形成方法

⑯ 特 願 平2-19530

⑰ 出 願 平2(1990)1月30日

⑱ 発 明 者 谷 美 幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 笹 子 勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝

外1名

明 細 書

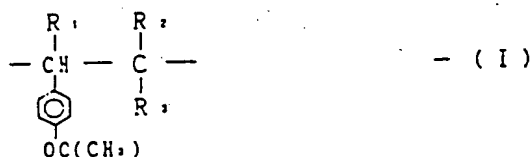
1. 発明の名称

パターン形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に 分子内に tert-ブトキシ基を有する樹脂、露光により酸を発生する感光性化合物、前記樹脂及び化合物を溶解可能な溶媒よりなるパターン形成材料膜を形成する工程と、遠紫外線で前記材料膜を選択的に露光する工程と、前記材料膜を現像して前記材料パターンを形成する工程とを備えたことを特徴とするパターン形成方法

(2) 樹脂が下記(I)式で示される基を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のパターン形成方法



(但し R₁、R₂、R₃は夫々独立で、水素原子、

ハロゲン原子、低級アルキル基を表わす)

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は半導体素子等を製造する時に用いられるレジストパターン形成方法に係り、露光エネルギー源として、たとえば400nm以下の紫外線エキシマレーザ等を用いてポジ型のパターンを形成する際のパターン形成方法に係る。

従来の技術

近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いる露光装置の光源波長は益々短波長化し、現段階ではi線(365nm)が実用段階に入り、KrFエキシマレーザ(248.4nm)が検討されるまでになっている。しかしながら、レジストパターン形成材料、特にKrFエキシマレーザ、遠紫外線波長域に適したものは未だ開発されていない。例えばKrFエキシマレーザ光、遠紫外線に対し感光性が高く、透過率も高いと言われるMP2400(シブレイ社)を用いた場合でも、ベースポリマーであ

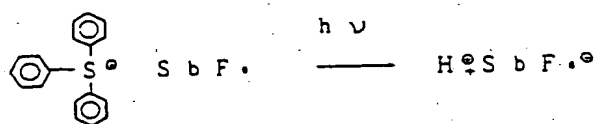
るノボラック樹脂自身の大きな表面吸収や感光剤のナフトキノンジアジド系化合物の光反応が良くないため、パターン形成後のパターン形状は非常に悪く使用できそうにない。

また、遠紫外線用パターン形成材料として248.4 nm付近の波長の遠紫外光に高い透過率を有するポリマーとして、2-ジアゾ-1,3-ジオン化合物よりなるレジストが報告されている。しかるに、このレジストは、ベースポリマーが70%の透過率を有するのに対しパターン形成材料の露光後の透過率は45%にすぎず、十分な光退色性が得られていない。また、パターン形成実験の結果、パターンは約70度のアングルを有するもので垂直な形状を有する満足したエッチングマスクとなるパターン形状は得られていない。

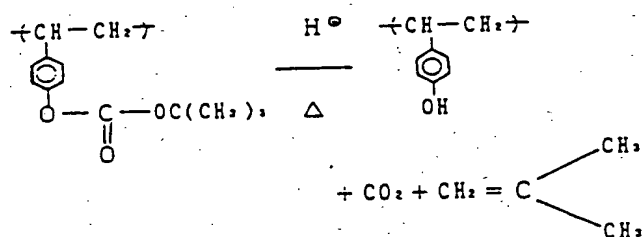
また、このパターン形成材料の感度は140から150 mJ/cm²程度と低感度であることが明らかとなった。すなわち2-ジアゾ-1,3-ジオン化合物を使用する高透明性パターン形成材料は感度が低く、特にエネルギー効率の良くないKrF

エキシマレーザ光を用いる場合、実用化は困難な状況にある。

近年、露光エネルギー量を低減させる手段として、たとえばポリ(ターシャールブドキシカルボネート)スチレンと、オニウム塩より構成される材料が提案された。これは、露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のパターン形成材料であり、たとえば(H. Itoら Polym. Eng. Sci., 23巻 1012頁 (1983))等で近年種々の報告がある。第5図を用いて従来の化学増幅型のパターン形成材料を用いたパターン形成方法を説明する。半導体等の基板1上にパターン形成材料12を回転塗付し、ホットプレート上で90℃、90秒間ソフトベークし、1.0ミクロン厚のパターン形成材料を得る(第5図(a))。なお、基板1上には絶縁膜、導電膜、酸化膜が形成されている場合が多い。次に248.4 nmのKrFエキシマレーザ4でマスク5を介して露光することにより酸発生剤に以下の化学変化を発生させ酸を発生する(第5図(b))。そして、ホットプレート3



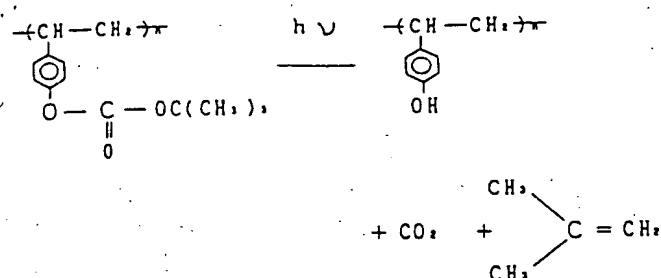
上で前記材料膜を130℃で90秒間加熱処理(P E B)する事により、樹脂に下記の化学変化を発生させ、樹脂をアルカリ可溶性とする。(第5図(c))。



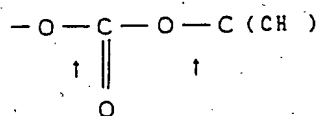
そしてアルカリ現像液(MF-319(シブレイ社))を用いてパターン形成材料2の露光部を溶解除去しポジ型パターン12aを得る(第5図(d))。この時、ポジ型パターン12aは超微細パターンであり、感度も15 mJ/cm²程度と良好な結果が得られた。

発明が解決しようとする課題

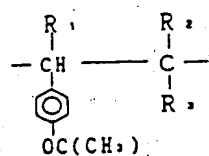
しかし本発明者らの検討によれば、第6図に示す様、露光後、発生した酸を拡散させるための基板加熱(前記P E B(Post Exposure Bake))によってパターン寸法が変化することが判明した。寸法変動は例えば露光から1時間経過したP E Bを行った場合20%以上もあり、これを超微細ルールの半導体デバイスの製造へ応用した場合、ウェハ又はチップ間のパターン寸法ばらつきとなり、半導体素子の分留り、信頼性、特性に大きな影響をあたえ、設計通りのデバイスを作成することを不可能である。この様にパターン寸法が変動する理由は、本発明者らは、樹脂中の官能基が露光中にアルカリ可溶性反応するためであることを見出した。従来のポリ(ターシャールブドキシカルボネート)スチレン樹脂は遠紫外線露光により、酸雰囲気下と同じ下記反応が発生する。



このように、露光により発生する酸をPEBプロセスで拡散する以前に、樹脂はこの露光工程でアルカリ可溶性に反応してしまう。その為、露光からPEBまでの時間に依存しパターン寸法が変化する。ポリ- α -BOCスチレンは、官能基部分に2ヶ所、結合の弱い部分(↑部分)を有する。



これらの結合は酸雰囲気のみならず、露光によっても容易に切断される。すなわち α -BOCは結合の弱い部分を多く有するため、露光による分解が発生しやすくなる。すなわち、これがパターン



— (I)

(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 はおのこの独立で、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基を表わす)

作用

本発明の方法について具体的に説明すると、KrFエキシマレーザー光、遠紫外光で露光された感光性化合物は、光反応に従って酸が発生する。露光工程に続いて加熱処理すると樹脂の官能基が酸により化学変化を受け、アルカリ可溶性となり、現像の際、現像液に溶出してくる。他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化は生ぜず、アルカリ可溶性基の発現はない。本発明の方法によれば、良好なコントラストを有したポジ型のパターンが形成される。又、露光で発生した酸は触媒的に作用する為、露光は必要な酸を発生させるだけでよく、露光エネルギー量の低減が可能となった。露光からPEBまでの時間に依

寸法変動となると考えられる。すなわちこれを防止する事は、寸法余裕の小さい超微細パターンの半導体集積回路の製造において極めて重要となる。したがって本発明は、こうした検討に基づき、化学増幅型のパターン形成材料を用いるとともに、光安定性の高い官能基を導入することにより、寸法精度の高い微細パターンを形成する寸法を提供する事を目的とする。

課題を解決するための手段

本発明のパターン形成方法は、基板上に、分子内に tert -ブトキシ基を有する樹脂、露光により酸が発生する感光性化合物、前記樹脂及び化合物を溶解可能な溶媒よりなるパターン形成材料膜を形成する工程と、遠紫外線で前記材料膜を選択的に露光する工程と、前記材料膜を現像してパターン形成する工程とを備えたことを特徴とするパターン形成方法を提供するものである。また本発明は、前記樹脂が下記(I)式で示される基を含むことを提供するものである。

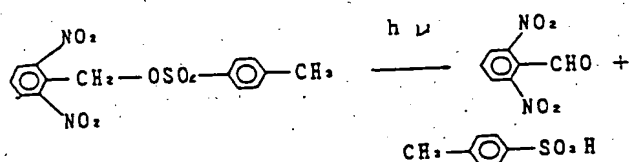
存し、前述のごとくレジストパターン寸法が変動することは、実際のパターンと設計寸法との間に誤差をもたらす。これらは従来の半導体プロセス(1 μm 以上のルール)では重要なファクターとはならないが、1 μm 以下、特に0.5 μm 以下の超微細デバイス形成プロセスにおいてデバイス特性、分留り、信頼性を大きく左右するファクターとなる。本発明は、さらにパターン形成材料に光安定性の高い官能基すなわち tert -ブトキシ基を導入してパターン形成を行うことにより、設計寸法通りにレジストパターンを形成することが可能となり、超微細ルールの半導体デバイス等の作製に必要不可欠である。

実施例

本発明者らは、パターン寸法が変動する理由は前述のごとく樹脂の官能基が光安定性に乏しいことにあると考え、光安定性が高くかつ酸雰囲気下でアルカリ可溶性を示す官能基を導入した樹脂をパターン形成材料として用いる方法を見出した。樹脂中に光安定性が高くかつ酸雰囲気下でアルカ

り可溶性を示す官能基を導入することにより、露光プロセスでは酸発生反応のみが発生し、後のPEBプロセスでのみアルカリ可溶性反応が発生させることが可能となる。そのためパターン寸法を決定するパラメータは前記二者のみとなり、露光からPEBまでの時間に依存しなくなる。すなわち寸法精度に秀れたパターン形成方法となる。そして本発明者らは前記官能基を種々検討した結果、*tert*-ブトキシ基が光安定性に秀れかつ酸雰囲気下で感度良くアルカリ可溶性反応が発生することを見出した。なお、酸発生剤については、露光により酸を発生するものであれば何でもよく、例えば、ニトロベンジル化合物、オニウム塩、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物等があげられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。溶媒についても同様で、前記樹脂及び酸発生剤を溶解可能なものであれば何でもよい。以下に実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制限されるものではない。

より以下の反応が発生する。



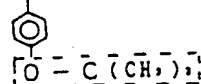
また(3)は、前記両者を溶解可能な溶媒であり、遠赤外領域に高い透過率を有する為、KrFエキシマレーザ用パターン形成材料の溶媒として良好な結果が発揮される。*tert*-ブトキシ基はその官能基中に結合の弱い部分が1ヶ所しか存在しない。しかも、この結合は、従来の *t*-BOC $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

より強い結合力を有し、露光では容易に切断される事はない。すなわち、PEBプロセス中のみアルカリ可溶性反応が発生するため、パターン寸法を生じない。第1図を用いて本発明のパターン形成方法を説明する。シリコン等の半導体基板1上に上記の組成で調整されたパターン形成材料2

実施例1

下記の組成で試薬を調整し、パターン形成材料とした。

(1) $-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$



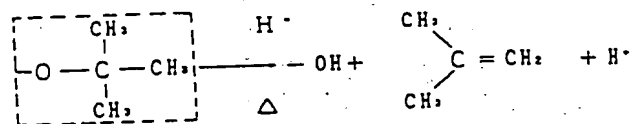
30 g

Mw = 10000

(2) p-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジル 1 g

(3) ジエチレングリコールジメチルエーテル (DIGLYME) 70 g

ここで(1)の樹脂は、酸雰囲気下でアルカリ可溶性を示す官能基としてターシャルブトキシ基を用いた一例である。ターシャルブトキシ基は、下記に示すごとく酸雰囲気下で加熱する事により(1)の $[-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_2)_3-]$ の部分のC-O結合が切断され、結果として水酸基を形成する。



また(2)は酸発生剤として挙げたもので、露光に

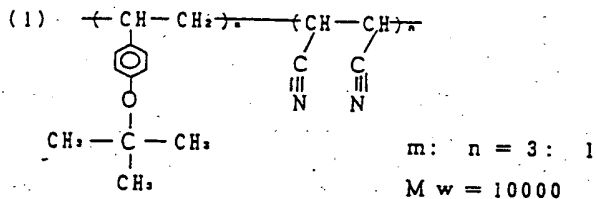
を用いて回転塗付してレジスト薄膜とし、90℃、90秒間ホットプレート3でソフトベークし、薄膜中の溶媒を蒸発除去し、厚さ1.0μmのパターン形成材料薄膜を得る(第1図(a))。なお、基板1表面は絶縁膜、導電膜、半導体膜等が形成されている場合も多い。次に248.4nmのKrFエキシマレーザ4をマスク5を介して露光することにより、前述のごとく酸発生剤(2)を光分解する(第1図(b))。そして130℃、90秒間ホットプレート3でベークし、前述のごとくターシャルブトキシ基をアルカリ可溶性反応させる(第1図(c))。そしてアルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイト(TMAH)水溶液)で60秒間現像することによりパターン形成材料2の露光部2bを溶解除去し、ポジ型レジストパターン2aを得た(第1図(d))。このレジストパターン2aをエッチングマスクとして下の基板1の表面をエッチング加工する。

本発明に用いたパターン形成材料(膜厚1μm)の露光前後の紫外線分光曲線図を第2図に示す。

露光前後で透過率はほぼ変化せず、約65%と高い値を示した。パターン形成実験の結果、レジストパターン2aとして好形状な0.3 μ mラインアンドスペースパターンを形成することが可能であった。更にこのパターン形成材料(1 μ m)の照射特性を第3図に示す。 γ 値5.5、感度10mJ/cm²と高コントラスト、高感度であった。第4図に本発明のパターン形成方法による露光からPEBまでの時間に対するパターン寸法依存性を示す。10時間経過後もパターン寸法の変動は観察されなかった。すなわち、本発明のパターン形成方法は0.5 μ m以下の超微細パターンを、設計寸法通りに良好な形状で形成する事が可能で、結果として半導体デバイスの設計通りの特性、信頼性を高効率で形成することが可能であり、サブハーフミクロンデバイス作製において、意義大なものである。

実施例2

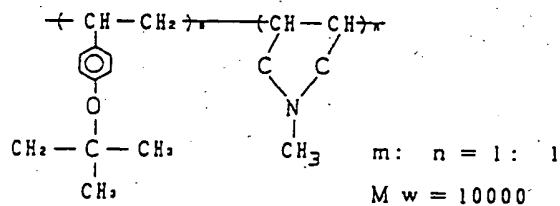
酸発生剤(2)を下記の組成に変更する以外は実施例1と同様の実験を行った。



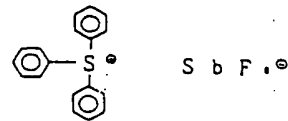
この樹脂は、耐熱性を向上させる基(C≡N)が実施例1のものより少ない比率で導入されたものである。実験を行った結果、実施例1と同様の結果が得られた。

実施例5

樹脂を下記の組成に変更する以外は、実施例1と同様の実験を行った。



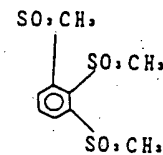
この樹脂は、分子内にイミド結合を導入する事によって耐熱性を向上せんとしたものである。実験の結果、実施例1と同様の良好な結果が得られ



その結果、実施例1と同様の良好な結果が5mJ/cm²の感度で得られた。

実施例3

酸発生剤(2)を下記の組成に変更する以外は実施例1と同様の実験を行った。



その結果、実施例1と同様の良好な結果が15mJ/cm²の感度で得られた。

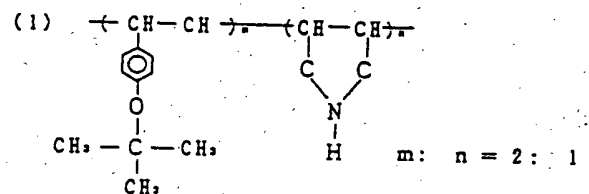
実施例4

樹脂(1)を下記の組成に変更する以外は、実施例1と同様の実験を行った。

た。

実施例6

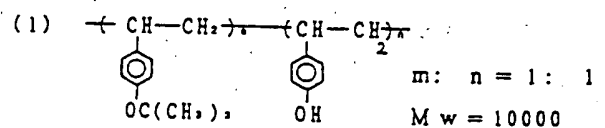
樹脂(1)を下記のものに変更する以外は実施例1と同様の実験を行った。



その結果、実施例1と同様の良好な結果が得られた。

実施例7

樹脂(1)を下記のものに変更する以外は実施例1と同様の実験を行った。

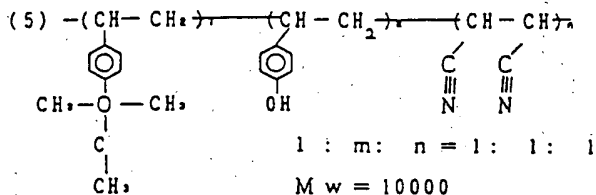


この樹脂は、分子内にアルカリ可溶解基(-OH)を導入する事により、疎水性基板との密着性を向上

させる事を目的とした。その結果 良好な形状の
0.3 μ m L / S パターンが形成する事ができた。

実施例 8

樹脂を下記の組成に変更する以外は 実施例 1
と同様の実験を行った。

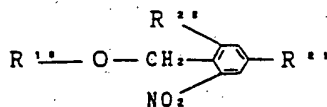


この樹脂は 分子内に C≡N を導入する事により
耐熱性を向上させ、かつ 水酸基を導入する事により、
密着性向上を同時に得る事を目的とした。

実施例 9

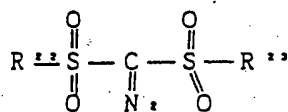
パターン形成材料を SOG が形成された基板上
に成膜する以外は 実施例 8 と同様の実験を行った。
その結果 実施例 8 と同様に良好な形状を有する
0.3 μ m のラインアンドスペースパターンが

一般式



(式中 R¹⁰ はトリクロルアセチル基 p-トル
エンシルホニル基 p-トリフルオロメチルベン
ゼンシルホニル基 メタンスルホニル基又はトリ
フルオロメタンスルホニル基を表わし、R¹¹ 及び
R¹¹ は夫々、独立して水素原子、ハロゲン原子又は
ニトロ基を表わす。)

一般式



(式中 R¹² 及び R¹³ は夫々、独立して直鎖状
分枝状又は環状のアルキル基 ハロアルキル基又は
は $\text{---(CH}_2\text{)}_q\text{---}$ (但し q は 0 又は自然数
を $\text{---(CH}_2\text{)}_q\text{---}$ --- ---
R¹⁴ R¹⁵

表わし R¹⁴ 及び R¹⁵ 夫々、独立して水素原子、

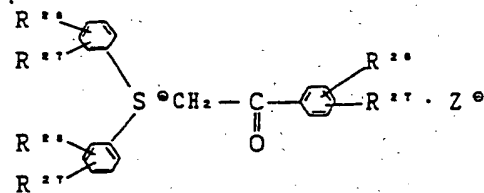
パターンはがれすることなく良好な密着性を有す
ることがわかった。

実施例 10

現像液を 2.38% TMAH (テトラメチルアンモ
ニウムハイドロオキシサイト) と 10% イソプロパノ
ール水溶液に変更する以外は 実施例 9 と同様の
実験を行った。このように 現像液にイソプロパ
ノール等のアルコールを混入する事により、現像
液中に極性が生じ、パターン形成材料膜とのぬれ
性が向上することが判明した。現像液とパターン
形成材料膜のぬれ性を向上させる事は電光部のパ
ターン形成材料の溶解速度を増加させる為、より
一層の高感度化が可能となる。その結果 実施例
9 と同様の結果が 3.5 mJ / cm² という非常に
高い感度で得られた。なお 酸発生剤については
下記一般式で示される化合物が 溶液安定性、酸
発生効率等が良好で、これをパターン形成材料と
して用いた場合、良好な結果が期待されるが、露
光により酸を発生するものであれば何でもよく、
これらに限定されるものではない。

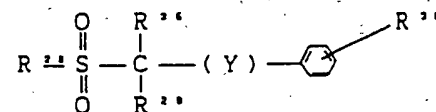
ハロゲン原子、直鎖状、分枝状又は環状アルキル
基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又は
シアノ基を表わす。) を表わす。)

一般式



(式中 R¹⁶ 及び R¹⁷ は夫々、独立して水素原子
ハロゲン原子、直鎖状、分枝状又は環状のアルキ
ル基、又はアルコキシ基を表わし、Z[⊖] はパークロ
レート、p-トルエンシルホネート又はトリフル
オロメタンスルホネートを表わす。)

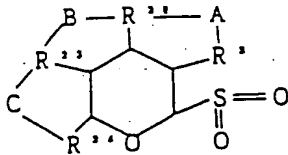
一般式



(式中 Y はカルボニル基、スルホニル基、スル
フィニル基を表わし、R¹⁹ は低級アルキル基、ト

リフルオロメチル基 フェニル基又はアルキル置換フェニル基を表わし、 R^{21} 及び R^{22} は夫々、独立して低級アルキル基、ハロゲン原子又は水素原子を表わし、 R^{23} は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基又はアルキルチオ基を表わす。)

一般式



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は夫々、独立して水素原子、ハロゲン原子、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、置換フェニル基、フェニル基、ニトロ基又はシアノ基を表わし、 $R^{21} \sim R^{22}$ 、 $R^{22} \sim R^{23}$ 及び $R^{23} \sim R^{24}$ はA、B、及びCを介在して夫々、独立して炭素数5～8の脂環、ヘテロ脂環、芳香環又はヘテロ芳香環を表わす。)

溶媒に関しても本実施例では遠紫外線領域で吸

収の少ないジエチレングリコールジメチルエーテルを用いたが、樹脂及び酸発生剤が溶解可能なものであれば何でもよく、例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルラクテート、メチルラクテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられるがこの限りではない。また露光光源についても同様の事が言うことができ、露光により酸発生するものであれば何でもよく、例えばg線(436nm)やi線(365nm)、電子線、X線等が挙げられるがもちろんこの限りではない。

発明の効果

本発明は、紫外線特にKrFエキシマレーザに対し高感度、高コントラストおよびリソグラフィプロセスに対する安定性を有するとともに、寸法変動の少ない新規なパターン形成材料を用いたパターン形成方法を提供するものであり、本発明によれば0.3μmルールの半導体デバイス等への適用が可能となり、結果として半導体素子等の微細

化、歩留りの向上に結び、超微細かつ高密度な半導体集積回路等の安定な製造に大きく寄与するものである。

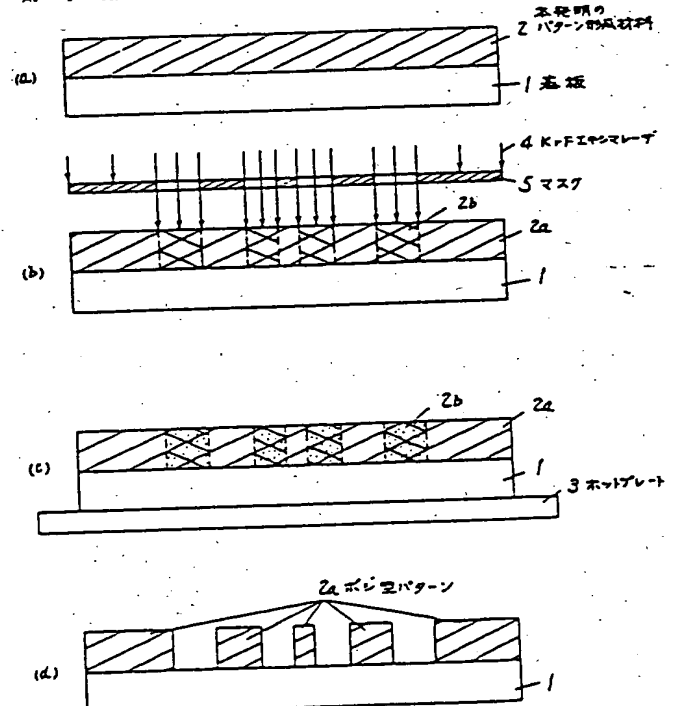
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のパターン形成方法の工程断面図、第2図は、本発明の一実施例のパターン形成材料の紫外線分光曲線図(ただし、実線は露光前、破線は露光後)、第3図は本発明の一実施例のパターン形成材料の照射特性図、第4図は、本発明の一実施例のパターン形成方法の寸法変動図、第5図は、従来のパターン形成方法の工程断面図、第6図は、従来のパターン形成方法の寸法変動図である。

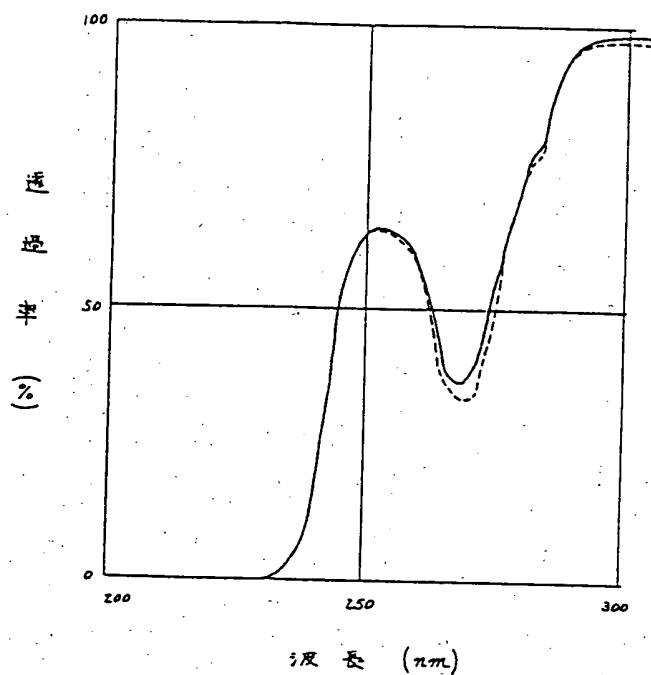
1.....シリコン基板、2.....本発明のパターン形成材料膜、2a.....レジストパターン、3.....ホットプレート、4.....KrFエキシマレーザ、5.....マスク。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

第1図

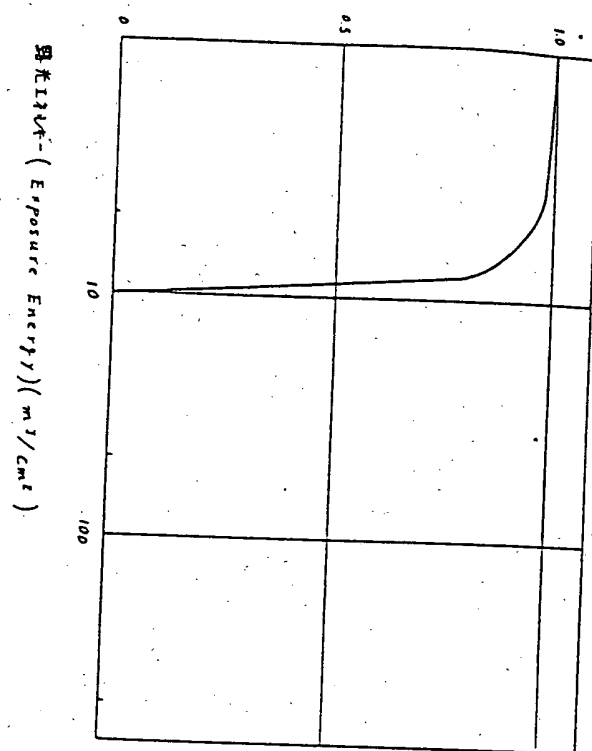


第 2 図

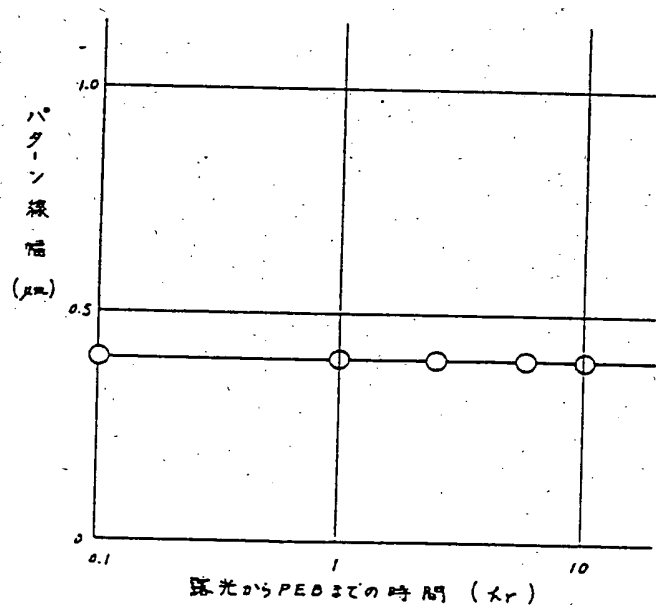


第 3 図

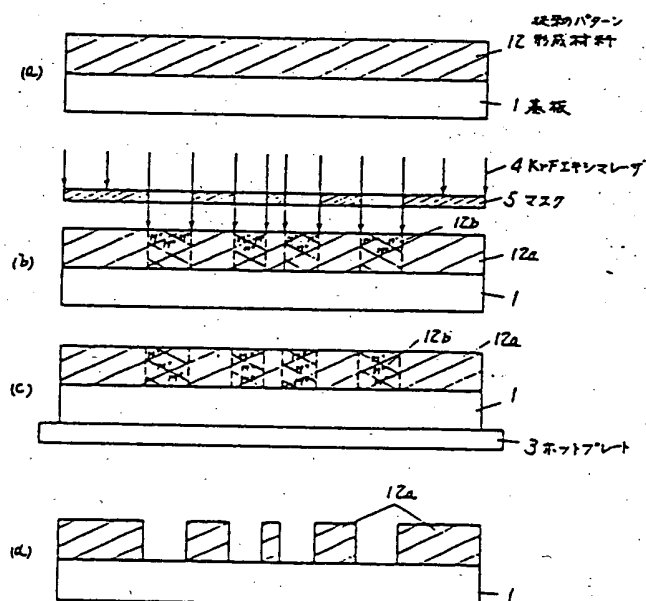
(現 在 化 膜 厚)
Normalized Initial Thickness



第 4 図



第 5 図



第 6 図

